

[Original document](#)

METAL SHEET COATED WITH THERMOPLASTIC RESIN AND CAN OBTAINED THEREFROM

Publication number: WO02076729

Publication date: 2002-10-03

Inventor: HU LIANCHUN (JP); KAWAMURA SATOSHI (JP); MAIDA NARIMASA (JP); KURODA HITOSHI (JP)

Applicant: TOYO KOHAN CO LTD (JP); HU LIANCHUN (JP); KAWAMURA SATOSHI (JP); MAIDA NARIMASA (JP); KURODA HITOSHI (JP)

Classification:

- international: **B32B15/08; B32B15/085; B32B15/09; B32B27/36; B65D8/16; B65D25/14; C09D167/02; C08L23/02; B32B15/08; B32B27/36; B65D8/04; B65D25/14; C09D167/02; C08L23/00; (IPC1-7): B32B15/08; B65D8/16; C08J5/18; C08L67/02**

- European:

Application number: WO2002JP02589 20020319

Priority number(s): JP20010081239 20010321; JP20010338533 20011102

Also published as:

EP1378344 (A1)
 JP2002347176 (A)
 CN1503730 (A)
 CN1283451C (C)

Cited documents:

JP8066988
 JP8001864
 JP9123352
 JP2263860
 JP9070935

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

[View document in the European Register](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of WO02076729

A thermoplastic-resin-coated metal sheet in which the thermoplastic resin has been applied to the metal sheet without through an adhesive primer and which, even after having been formed into a can, is excellent in impact resistance at low temperatures and resistance to corrosion by acid contents; and a can obtained from the coated metal sheet. The thermoplastic-resin-coated metal sheet is obtained by coating a metal sheet with a thermoplastic resin composition comprising a blend of a polyester resin with a polyolefin resin or polyolefin elastomer. This metal sheet is formed into a can through drawing/ironing with thickness reduction.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: [EP1378344](#)

[Translate this text](#)

Technical Field

[0001] The present invention concerns a thermoplastic resin-coated metal sheet and, particularly, a thermoplastic resin-coated metal sheet in which the coating resin is excellent in impact resistance at low temperature, as well as a can obtained by forming the same.

Background Art

[0002] In recent years, cans formed by coating a polyester resin on a metal sheet and improved with thickness reduction ratio for side wall portions by applying severe forming such as thickness-reducing drawing or thickness-reducing ironing have been used as cans mainly for drink applications. In a case of forming a polyester resin coated metal sheet by applying severe such as wall reducing drawing or wall reducing ironing, it is necessary to coat in a non-orientation state capable of attaining excellent fabricability such that the resin is not peeled upon forming or cracks are not formed to the resin.

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年10月3日 (03.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/076729 A1

(51) 国際特許分類⁷: B32B 15/08,
C08J 5/18, C08L 67/02, B65D 8/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02589

(22) 国際出願日: 2002年3月19日 (19.03.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-081239 2001年3月21日 (21.03.2001) JP
特願2001-338533 2001年11月2日 (02.11.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋
鋼鉄株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
102-8447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 胡 連春
(HU,Lianchun) [CN/JP]; 〒744-8611 山口県下松市
東豊井1296番地の1 東洋鋼鉄株式会社 技術研究所
内 Yamaguchi (JP). 河村 悟史 (KAWAMURA,Satoshi)

[JP/JP]; 〒744-8611 山口県下松市東豊井1296番地の1
東洋鋼鉄株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 每田
知正 (MAIDA,Narimasa) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県
下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鉄株式会社 技術
研究所内 Yamaguchi (JP). 黒田 均 (KURODA,Hitoshi)
[JP/JP]; 〒744-8611 山口県下松市東豊井1296番地の
1 東洋鋼鉄株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METAL SHEET COATED WITH THERMOPLASTIC RESIN AND CAN OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂被覆金属板およびそれを用いた缶

(57) Abstract: A thermoplastic-resin-coated metal sheet in which the thermoplastic resin has been applied to the metal sheet without through an adhesive primer and which, even after having been formed into a can, is excellent in impact resistance at low temperatures and resistance to corrosion by acid contents; and a can obtained from the coated metal sheet. The thermoplastic-resin-coated metal sheet is obtained by coating a metal sheet with a thermoplastic resin composition comprising a blend of a polyester resin with a polyolefin resin or polyolefin elastomer. This metal sheet is formed into a can through drawing/ironing with thickness reduction.

(57) 要約:

接着プライマーを介在させずに金属板に被覆し、缶に成形加工した場合でも、低温における耐衝撃性に優れ、酸性の内容物に対する耐食性に優れた熱可塑性樹脂被覆金属板およびそれを用いた缶を提供することを目的とする。ポリエステル樹脂と、ポリオレフィン樹脂或いはポリオレフィンエラストマーをブレンドしてなる熱可塑性樹脂組成物を、金属板に被覆して熱可塑性樹脂被覆金属板とし、それを薄肉化絞りしごき加工して缶に成形する。

WO 02/076729 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

熱可塑性樹脂被覆金属板およびそれを用いた缶

技術分野

本発明は、熱可塑性樹脂被覆金属板、特に被覆した樹脂が低温における耐衝撃性に優れている熱可塑性樹脂被覆金属板、およびそれを成形加工してなる缶に関する。

背景技術

近年、ポリエスチル樹脂を金属板に被覆し、薄肉化絞り加工や薄肉化絞りしごき加工などの厳しい成形加工を施して、側壁部の減厚率を高めた缶が、主として飲料用途の缶で用いられている。このポリエスチル樹脂被覆金属板を、薄肉化絞り加工や薄肉化絞りしごき加工などの厳しい成形加工を施して缶に成形する場合、金属板に被覆されたポリエスチル樹脂は、成形加工時に樹脂が剥離したり、樹脂に亀裂を生じたりする事がないように、優れた加工性が得られる無配向の状態で被覆する必要がある。

しかしながら、ポリエスチル樹脂が無配向の状態の樹脂被覆金属板に薄肉化絞り加工や薄肉化絞りしごき加工を施し、次いで缶外面に塗装印刷を施して、焼き付けのために加熱すると、特に缶上部は加工によって缶の高さ方向に分子配向された状態で熱固定されるため、配向されない缶の周方向の樹脂の伸びが極めて小さくなつて脆くなり、特に低温において缶同士が衝突したりするだけで樹脂層に亀裂を生じるようになる。また缶底の部分は成形加工を殆ど受けず、塗装印刷後の焼き付けの加熱の際に樹脂結晶が粗大化して脆くなり、やはり特に低温において衝撃を受けた際に亀裂が生じやすくなる。

すなわち、無配向状態のポリエスチル樹脂被覆金属板は、缶に成形加工した後

の耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性に劣っている。

この成形加工後の耐衝撃性に劣っていることは、ポリエスチル樹脂を金属板に被覆する際に、ポリエスチル樹脂と金属板の間に接着プライマーを介在させて被覆することにより改善することができる。しかし、この接着プライマーを介在させる方法は、有機溶剤の揮発による環境への悪影響を及ぼす恐れがあり、また塗布および乾燥の余分な工程を必要とし、コストアップの要因となる。さらに、pHが5以下の酸性の内容物を充填した場合、長期間経時すると加工度の高い缶の上部で下地の金属板が腐食することがある。

本発明は、金属板に被覆した後の樹脂層が無配向状態である熱可塑性樹脂被覆金属板に厳しい成形加工を施した後も、樹脂層が耐衝撃性、特に低温における耐衝撃性に優れ、接着プライマーを介在させずに金属板に被覆し、缶に成形加工した場合でも、酸性の内容物に対する耐食性に優れた熱可塑性樹脂被覆金属板およびそれを用いた缶を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明によれば、1種または2種以上のポリエスチル樹脂と、ポリオレフィン樹脂及びポリオレフィンエラストマーからなる群より選択された少なくとも1種からなるポリオレフィン成分とをブレンドしてなる熱可塑性樹脂組成物を、金属板の少なくとも片面に、実質上未配向の状態で被覆してなることを特徴とする熱可塑性樹脂被覆金属板が提供される。

本発明によればまた、上記熱可塑性樹脂被覆金属板を用いてなる缶が提供される。

即ち、本発明において、被覆層を形成する前記熱可塑性樹脂組成物中のポリオレフィン成分としては、ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィンエラストマー或いはポリオレフィン樹脂とポリオレフィンエラストマーとの組み合わせを使用することができる。

また、上記熱可塑性樹脂組成物の被覆層の上、或いは該被覆層の下層（金属板の表面）には、実質上未配向の状態で形成されるポリエステル樹脂層を設けることができる。

本発明に用いる熱可塑性樹脂組成物において、前記ポリオレフィン成分（ポリオレフィン樹脂、またはポリオレフィンエラストマー、もしくはポリオレフィン樹脂とポリオレフィンエラストマーとの組み合わせ）を加熱溶融した際の溶融粘度（V P O L）とポリエステル樹脂を加熱溶融した際の溶融粘度（V P E S）との比：V P O L／V P E Sが1. 2以下であるのがよい。

本発明において、ポリオレフィン成分として使用するポリオレフィン樹脂は、炭素数が2～8個の1-アルケン車合樹脂の1種または2種以上からなる樹脂であることが好ましく、この1-アルケン車合樹脂はポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体のいずれかであるのがよい。また、ポリオレフィン樹脂としてメタロセン触媒により車合されたポリオレフィン樹脂を用いることもできる。更に、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸ジグリシジルのいずれかで変性した変性ポリオレフィン樹脂をポリオレフィン樹脂として用いることもできる。

また、ポリオレフィン成分として使用するポリオレフィンエラストマーとしては、メルトフローレート（M F R、230°C）が0. 4～30（g／10分）のインプラントで作成したエチレン-プロピレン共重合エラストマーが好適である。

本発明において、前記熱可塑性樹脂組成物に用いるポリエステル樹脂は、エチレンテレフタレート、エチレンイソフタレート、エチレンナフタレート、エチレンアジベート、ブチレンテレフタレート、ブチレンイソフタレート、ブチレンナフタレート、ブチレンアジベートの少なくとも1種以上のエステル反復単位からなるポリエステル樹脂であり、その固有粘度が0. 5～1. 5であることが好ましく、特にエチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート共重合体またはポ

リブチレンテレフタレートであることが好ましい。

また、前記熱可塑性樹脂組成物の被覆層の上層或いは下層に形成することができるポリエステル樹脂層におけるポリエステル樹脂としては、エチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート共重合体が好ましい。

更に、前記熱可塑性樹脂組成物は、ポリオレフィン成分を1乃至30重量%含有していることが好ましく、ポリエステル樹脂を70乃至95重量%含有していることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂被覆金属板は、熱可塑性樹脂組成物を加熱溶融し、Tダイから金属板上に直接押し出して被覆するか、或いは熱可塑性樹脂組成物を加熱溶融し、Tダイからキャスティングロール上に押し出し、冷却固化して、フィルムとした後、該フィルムを金属板上に熱圧着することにより製造される。

本発明の熱可塑性樹脂被覆金属板においては、前記熱可塑性樹脂組成物により形成されている被覆層中のオレフィン成分が、樹脂の押し出し方向に1～10 μ m、樹脂の押し出し方向と直角方向に0.1～2 μ mの大きさで分散して存在していることが好ましい。

また、熱可塑性樹脂被覆金属板においては、金属板が電解クロム酸処理鋼板、錫めつき鋼板、アルミニウム合金板のいずれかであることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、ポリエステル樹脂とポリオレフィン成分（ポリオレフィン樹脂とポリオレフィンエラストマーとから成る群より選択される少なくとも1種）をブレンドしてなる熱可塑性樹脂組成物の被覆層を金属板の少なくとも片面に有し、更に必要により、この被覆層の上層及び／又は下層にポリエステル樹脂層が形成されている熱可塑性樹脂被覆金属板、およびそれを成形加工してなる缶であり、熱可塑性樹脂被覆を接着プライマーを介在させずに金属板に被覆し、缶に薄肉化絞り加工や薄肉化絞りしごき加工などの厳しい成形加工した場合でも、樹脂層が耐

衝撃性、特に低温における耐衝撃性に優れ、酸性の内容物に対する耐食性に優れている。

以下、本発明を詳細に説明する。

ポリエステル樹脂とポリオレフィン成分とをブレンドしてなる熱可塑性樹脂組成物において、ポリオレフィン成分としては、ポリオレフィン樹脂及びポリオレフィンエラストマーが、それぞれ単独で或いは組み合わせで使用される。

これらのポリオレフィン成分及びポリエステル樹脂においては、それぞれの樹脂ベレットを溶融させた場合の溶融粘度の比が一定の範囲にあることが好ましい。即ち、ポリオレフィン成分（ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィンエラストマー或いは両者の組み合わせ）を加熱溶融した際の溶融粘度をV P O L、ポリエステル樹脂を加熱溶融した際の溶融粘度をV P E Sとした場合、V P O L／V P E Sが1.2以下であることが好ましい。その理由について、以下に説明する。

上記の熱可塑性樹脂組成物の被覆層（以下、単に熱可塑性樹脂フィルムと呼ぶことがある）は、樹脂ベレットを加熱溶融してブレンドした樹脂を押出機のTダイから直接アンコイラーから解き戻された長尺帶状の金属板上に押し出すか、または別途ポリエステル樹脂ベレットを加熱溶融した樹脂と前記の加熱溶融しブレンドした樹脂をそれぞれ別の押出機で加熱溶解したのち、複数のダイノズルを有するTダイから直接アンコイラーから解き戻された長尺帶状の金属板上に共押し出し、圧着ロールで金属板に押しつけることにより形成される。または上記と同様にして加熱溶融した樹脂を押出機のTダイからキャスティングロール上に押し出し、冷却固化してフィルムとした後、公知のラミネーターを用い、アンコイラーから解き戻され、加熱された長尺帶状の金属板に当接し1対のラミネートロールで挟み付けて圧着することにより形成される。いずれの作成方法においても、加熱溶融したブレンド樹脂をTダイから金属板上またはキャスティングロール上に押し出す際に、溶融樹脂は重力で下方、すなわち長手方向に延伸されるため、わずかではあるが樹脂皮膜に異方性が生じる。V P O L／V P E Sが1.2を超

えると、ブレンド樹脂の皮膜の異方性が大きくなり、長手方向に比べて幅方向の皮膜の剛性が低くなり、金属板に被覆された後、衝撃を加えられると幅方向に亀裂を生じやすくなる。以上の観点から、V P O L / V P E S は 1. 2 以下であることが好ましい。

ポリオレフィン成分として使用されるポリオレフィン樹脂としては、炭素数が 2 ~ 8 個の 1 - アルケン共重合樹脂の 1 種または 2 種以上からなる樹脂を挙げることができる。炭素数が 2 ~ 8 個の 1 - アルケン共重合樹脂としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン - 1 、ポリペンテン - 1 、ポリヘキセン - 1 、ポリヘプテン - 1 、ポリオクテン - 1 、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - 1 - ブテン共重合体、エチレン - ヘキセン共重合体などを挙げることができ、中でもインプラントで作製したエチレン - プロピレン共重合体が好ましい。また、これらのポリオレフィン樹脂として、メタロセン触媒によるポリオレフィン樹脂を用いた場合は内容物のフレーバーに影響を与えるオリゴマーの生成が少なく、好ましい。

また上記のポリオレフィン樹脂、例えばポリエチレンやポリプロピレンを、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アイオノマー、メタクリル酸ジグルシジルなどのいずれかで変性した変性ポリオレフィン樹脂を用いることもでき、このような変性ポリオレフィン樹脂が、未変性のポリオレフィン樹脂に対して 1 ~ 100 重量 % の比率でブレンドしたものをポリオレフィン成分として用いることにより、ポリエステル樹脂中にポリオレフィン成分が微細に分散するようになるので好ましい。

ポリオレフィンエラストマーとしては、メルトフローレート (M F R 、 230 °C) が 0.4 ~ 30 (g / 10 分) 、特に 0.8 ~ 25 g / 10 分のエチレン - プロピレン共重合エラストマーを用いることが好ましい。M F R が上記範囲よりも小さい場合は、樹脂を加熱溶融した際にポリエステル樹脂の溶融粘度よりも高くなりすぎて、ポリエステル樹脂中に分散するポリオレフィン樹脂の粒子が粗大

化し、耐衝撃性に乏しくなる。一方、上記範囲を超えるとポリオレフィンエラストマー自身の耐衝撃性が乏しく、ポリエステル樹脂とブレンドした樹脂も耐衝撃性に乏しいものになる。また、上記のエチレン-プロピレン共重合エラストマーは、インプラントで作製されたものであることが好ましい。

上記のポリオレフィン成分の熱可塑性樹脂組成物に対するブレンド率（熱可塑性組成物中のポリオレフィン成分含量）は1～30重量%であることが好ましい。ポリオレフィン成分量が少ないと、金属板に被覆した後の熱可塑性樹脂組成物が耐衝撃性に乏しく、ポリオレフィン成分量が必要以上に多いと、熱可塑性樹脂組成物の透明度が減少し異方性が大きくなり、また硬度も減少するので樹脂表面が傷付きやすくなる傾向がある。

上述したポリオレフィン成分とブレンドして熱可塑性樹脂組成物を形成するポリエステル樹脂としては、例えば、エチレンテレフタレート、エチレンイソフタレート、エチレンナフタレート、エチレンアジペート、ブチレンテレフタレート、ブチレンイソフタレート、ブチレンナフタレート、ブチレンアジペートの少なくとも1種以上のエステル反復単位からなるものを、単独で或いは2種以上をブレンドして使用することができる。また、上記以外のもので、エステル単位の酸成分として、セバシン酸、トリメリット酸、アゼライン酸などを用いたものや、エステル単位のアルコール成分として、炭素数が3以上のもの、例えばプロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトールなどを用いたものを使用することもできる。

本発明においては、上記のポリエステル樹脂として、好適には、エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合体やポリブチレンテレフタレートが使用される。特に、エチレンイソフタレート：5～15モル%とエチレンテレフタレート：85～95モル%からなるポリエステル樹脂は加工性に優れており、前述したポリオレフィン成分とブレンドして金属板に積層した後、薄肉化絞り加工のような厳しい成形加工を施しても樹脂層にクラックを生じたりすることがな

く、金属板との接着性も優れている。さらに、缶に充填される内容物と接してもその内容物の香りや風味を損なうことがなく、良好なフレーバー性を示す。

また、ポリブチレンテレフタレートは、ポリオレフィン成分（特にポリオレフィン樹脂）と混合しやすく、例えばポリオレフィン樹脂とブレンドした場合に、ブレンド樹脂中においてポリオレフィン樹脂がより細かく分散し、耐衝撃性や加工性の向上に有効である。更に、ポリブチレンテレフタレートは、結晶化速度が大きく、熱可塑性樹脂組成物の被覆層を有する被覆金属板を缶に成形加工し、その後、外面塗装などで缶を加熱する際に、脆い粗大な結晶の成長を抑制するという特性を有している。したがって、ポリブチレンテレフタレートの使用は、本発明の目的とする低温における耐衝撃性の改善に極めて有効である。加えるに、ポリブチレンテレフタレートがブレンドされている熱可塑性樹脂組成物は耐水劣化性（耐加水分解性）に優れており、この熱可塑性樹脂組成物からなる被覆層を有する缶は、水系の内容物を充填し長時間経時させても樹脂の分子量低下が少なく、そのため長期にわたって安定した良好な耐衝撃性を維持することができる。

本発明において、上述したポリエステル樹脂とポリオレフィン成分とをブレンドしてなる熱可塑性樹脂組成物は、薄肉化絞り加工や薄肉化絞りしごき加工のような厳しい加工を樹脂のクラック、割れ、削れ、および剥離等を生じることなく実施可能とするため、成形加工形性に優れた無配向の状態で使用することを前提とするために、樹脂の固有粘度を高め、樹脂を強化させる必要がある。このため、上記のポリエステル樹脂の固有粘度を、0.5～1.5の範囲とすることが好ましく、0.8～1.2の範囲とすることがより好ましい。固有粘度が0.5未満のポリエステル樹脂を用いた場合は樹脂の強度が極端に低下し、本発明の目的とする、薄肉化絞り加工缶や薄肉化絞りしごき加工缶の用途に適用することが困難となる。また、内容のフレーバー性も劣る傾向がある。一方、樹脂の固有粘度が1.5を超えると樹脂を加熱溶融させた際の溶融粘度が極端に高くなり、熱可塑性樹脂組成物を金属板に被覆する作業が極めて困難になる。

上記のポリエステル樹脂の熱可塑性樹脂組成物に対するブレンド率（熱可塑性組成物中のポリエステル樹脂含量）は70～95重量%であることが好ましい。ポリエステル樹脂量が少ないと、熱可塑性樹脂組成物の透明度が減少し異方性が大きくなり、また硬度も減少するので、樹脂表面が傷付きやすくなる。また、ポリエステル樹脂量が必要以上に多いと、熱可塑性樹脂組成物の透明度が減少し異方性が大きくなり、また硬度も減少するので樹脂表面が傷付きやすくなる傾向がある。

特に、ポリエステル樹脂として、前述したエチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート共重合体を用いた場合には、そのブレンド率が70重量%未満であると、金属板に被覆した後の熱可塑性樹脂組成物の加工性が乏しく、そのブレンド率が95重量%を超えると、該樹脂組成物中のポリオレフィン成分の分散粒子が粗大化し、耐衝撃性及び加工性が低下してしまうおそれがある。また、ポリエステル樹脂として、前述したポリブチレンテレフタレートを用いた場合には、そのブレンド率が70重量%未満であると、該樹脂組成物中のポリオレフィン成分の分散粒子が粗大化し、十分な耐衝撃性を得ることが困難となり、そのブレンド率が95重量%を超えると、樹脂被覆金属板を缶に成形加工した後の外面塗装などの缶の加熱により、樹脂層が白濁化し、見栄えが悪くなってしまう。したがって、本発明においては、これらのエチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート共重合体とポリブチレンテレフタレートとを、その合計量が上記のブレンド率の範囲内となる量で併用することが最も好適である。

本発明において、上述した熱可塑性樹脂組成物からなる被覆層の上層及び／又は下層には、ポリエステル樹脂層を形成することができ、全体として2層或いは3層構成の被覆を金属板の少なくとも片面に形成することができる。

このような上層或いは下層を形成するポリエステル樹脂としては、熱可塑性樹脂組成物の形成に使用するポリエステル樹脂と同様のものを使用することができ、既に述べた通り、内容物に対するフレーバー性や成形加工性に優れ、また金属

板に対する接着性にも優れていることから、エチレンテレフタレート／エチレンイソフタレート共重合体が好適である。また、このような共重合体において、上層としては、エチレンイソフタレート：3～15モル%と、エチレンテレフタレート：85～97モル%とからなる共重合体が好ましく、下層としては、エチレンイソフタレート：10～25モル%と、エチレンテレフタレート：75～90モル%とからなる共重合体が好ましい。

また、上記で述べたとおり、本発明の熱可塑性樹脂被覆金属板における樹脂被覆は、少なくともポリエステル樹脂とポリオレフィン成分とからなる熱可塑性樹脂組成物の被覆層を有するものであり、該被覆層単層構成の場合、該被覆層の上層或いは下層のいずれか一方に前記ポリエステル樹脂層が形成されている2層構成の場合、及び該被覆層の上層及び下層に前記ポリエステル樹脂層が形成されている3層構成の場合がある。熱可塑性樹脂組成物の被覆層のみからなる単層構成の場合には、その厚みは5～50μmの範囲にあることが好ましく、該被覆層とポリエステル樹脂層との2層構成の場合には、上層の厚みが3～15μm、下層の厚みが2～47μmの範囲にあることが好ましく、さらに全体の厚みが5～50μmの範囲にあるのが良く、該被覆層とポリエステル樹脂層との3層構成の場合には、上層のポリエステル樹脂層の厚みが2～10μm、中間層である被覆層の厚みが5～30μm、下層のポリエステル樹脂層の厚みが3～10μmの範囲にあることが好ましい。

上記の樹脂被覆を構成する熱可塑性樹脂フィルムは、ブレンドする樹脂ペレットを、使用する樹脂の中で最も高い融点を有するポリエステル樹脂の融点よりも20～40℃高い温度（約200～300℃）で加熱溶融しブレンドした樹脂を押出機のTダイから直接アンコイラーから解き戻された長尺帯状の金属板上に押し出すか、または別途ポリエステル樹脂ペレットを融点より20～40℃高い温度で加熱溶融した樹脂と前記の加熱溶融しブレンドした樹脂をそれぞれ別の押出機で加熱溶解したのち、複数のダイノズルを有するTダイから直接アンコイラー

から解き戻された長尺帶状の金属板上に共押し出し、圧着ロールで金属板に押しつけた後、直ちに水中に急冷して熱可塑性樹脂フィルム被覆金属板を作成しても良いし、上記と同様にして加熱溶融した樹脂を押出機のTダイからキャスティングロール上に押し出し、冷却固化してフィルムとした後、公知のラミネーターを用い、アンコイラーから解き戻され、ポリエステル樹脂の融点より20～40℃高い温度に加熱された長尺帶状の金属板に当接し1対のラミネートロールで挟み付けて圧着し、直ちに水中に急冷して熱可塑性樹脂フィルム被覆金属板を作成してもよい。さらに、本発明のように厳しい成形加工を施さない用途に適用する場合は、加熱溶融した樹脂を押出機のTダイからキャスティングロール上に押し出した後、1軸方向（長手方向）または2軸方向（長手方向と幅方向）に延伸した後ヒートセットして結晶分子を配向させたフィルムとし、これを金属板に積層してもよい。

上記のようにしてポリエステル樹脂とポリオレフィン成分とが加熱溶融した熱可塑性樹脂組成物（ブレンド樹脂）においては、ポリエステル樹脂のマトリックス中にポリオレフィン樹脂やポリオレフィン成分が微細に分散した状態となっている。この状態の加熱溶融したブレンド樹脂をTダイから金属板上またはキャスティングロール上に押し出す際に、わずかではあるが溶融樹脂は重力で下方に延伸される。この時にポリエステル樹脂のマトリックス中に微細に分散したポリオレフィン成分（ポリオレフィン樹脂やポリオレフィンエラストマー）は重力方向に延伸され、ブレンド樹脂が金属板上、またはキャスティングロール上で冷却固化した後は、纖維状に分散した状態でポリエステル樹脂のマトリックス中に分散するようになる。この分散状態は樹脂被覆金属板を薄肉化絞り加工や薄肉化絞りしごき加工して缶に成形すると、分散した纖維状のブレンド樹脂が肉眼で見えるようになることがある。この纖維状のブレンド樹脂はTダイから押し出した際の押し出し方向で10μm以下、押し出し方向と直角方向で2μm以下であると肉眼で視認できなくなる。したがって本発明においては、樹脂ペレットを押出機で

加熱溶融してブレンドする際の混練時間などの条件をコントロールすることによって、熱可塑性樹脂被覆金属板とした後の熱可塑性樹脂組成物の被覆層において、該組成物中のオレフィン成分が、樹脂の押し出し方向（フィルム方向の長さ）に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、樹脂の押し出し方向と直角方向（フィルムの幅方向の長さ）に $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の大きさで分散して存在していることが好ましい。

本発明の熱可塑性樹脂被覆金属板の基板としては、通常の缶用素材として広汎に使用されている電解クロム酸処理鋼板（ティンフリースチール、以下TFSで示す）や錫めっき鋼板（ぶりき、以下ぶりきで示す）などの各種表面処理鋼板、およびアルミニウム合金板を使用することができる、表面処理鋼板としては $10 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量の金属クロムからなる下層と、クロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量のクロム水和酸化物からなる上層とからなる2層皮膜を鋼板上に形成させたTFSが好ましく、本発明の熱可塑性樹脂フィルムとの十分な密着性を有し、さらに耐食性も兼ね備えている。ぶりきとしては、鋼板表面に錫を $0.1 \sim 11.2 \text{ g/m}^2$ のめっき量でめっきし、その上にクロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量の金属クロムとクロム水和酸化物からなる2層皮膜を形成させたもの、またはクロム水和酸化物のみからなる単層皮膜を形成させたものが好ましい。いずれの場合も基板となる鋼板は、缶用素材として一般的に使用されている低炭素冷延鋼板であることが好ましい。鋼板の板厚は $0.1 \sim 0.32 \text{ mm}$ であることが好ましい。アルミニウム合金板に関しては、JISの3000系、または5000系のものが好ましく、表面に電解クロム酸処理を施して、 $0 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量の金属クロムからなる下層と、クロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ の皮膜量のクロム水和酸化物からなる上層とからなる2層皮膜を形成させたものか、またはリン酸クロメート処理を施してクロム換算で $1 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ のクロム成分と、リン換算で $0 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ のリン成分が付着しているものが好ましい。アルミニウム合金板の板厚は $0.15 \sim 0.4 \text{ mm}$ であることが好ましい。

実施例

以下、本発明を実施例にてさらに詳細に説明する。

実験例 1 :

(試料番号 1～6、11～17、26～32)

長尺帶状の電解クロム酸処理鋼板（以下、TFS という）を 150m／分の速度でアンコイラーから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側（表中内面側で表す。以下同様）に、表 1 に示すポリエステル樹脂（表中 PES で表す。以下同様）とポリオレフィン樹脂（表中 POL で表す。以下同様）でおよび／またはポリオレフィンエラストマー（表中 PEL で表す。以下同様）、もしくはポリエステル樹脂のみのペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より 30°C 前後高い温度で混練時間を種々変えて加熱溶融してブレンド樹脂とした後、T ダイに送り込み、ダイノズルから TFS の片面上に押し出した。同時に加熱した TFS の缶外面となる片側（表中外面側で表す。以下同様）に、表 1 に示す白色の二酸化チタンを 20 重量% 含有させたポリエステル樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融解温度より 30°C 前後高い温度で加熱溶融した後、T ダイに送り込み、ダイノズルから TFS 上の他の片面上に押し出した。次いで 1 対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出した TFS を挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表 2 と 3 の試料番号 1～6、11～17、26～32 の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

(試料番号 18、19)

長尺帶状のぶりき板を 150m／分の速度でアンコイラーから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側に、表 1 に示すポリエステル樹脂とポリオレフィン樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より 30°C 前後高い温度で混練時間を種々変えて加熱溶融してブレンド樹脂とし、別の押出機を用いて表 1 に示すポリエステル樹脂をポリエステル樹脂の融点より 30°C 前後高い温度で加熱溶融した後、2 つのダイノズルを有する T ダイに送り込み、ダイノズルか

らぶりき板の片面上にポリオレフィン樹脂を含むブレンド樹脂層がぶりき板と接するようにして共押し出した。同時に加熱したぶりき板の缶外面となる片側に、表1に示す白色の二酸化チタンを20重量%含有させたポリエステル樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で加熱溶融した後、Tダイに送り込み、ダイノズルからぶりき板上の他の片面上に押し出した。次いで1対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出したぶりき板を挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表3の試料番号18および19の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

(試料番号7～10、20～23)

表1に示すポリエステル樹脂とポリオレフィン樹脂またはポリオレフィンエラストマーのペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で混練時間を種々変えて加熱溶融しブレンド樹脂とした後、Tダイに送り込み、ダイノズルから押し出した後トリミングし、無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。また、表1に示す白色の二酸化チタンを20重量%含有させたポリエステル樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で加熱溶融した後、Tダイに送り込み、ダイノズルから押し出した後トリミングし、無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。次いで長尺帶状のアルミニウム合金板を150m/分の速度でアンコイラーから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側に、コイラーからブレンド樹脂フィルムを巻き戻しながら当接し、同時に缶外面となる他の片側に、コイラーから白色ポリエステルフィルムを巻き戻しながら当接し、次いで1対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出したアルミニウム合金板を挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表2と3の試料番号7～10、20～23の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

(試料番号24、25)

表1に示すポリエステル樹脂とポリオレフィン樹脂のペレットを、押出機を用

いてポリエステル樹脂の融点より 30 °C 前後高い温度で混線時間を種々変えて加熱溶融してブレンド樹脂とし、別の押出機を用いて表 1 に示すポリエステル樹脂をポリエステル樹脂の融点より 30 °C 前後高い温度で加熱溶融した後、2 つのダイノズルを有する T ダイに送り込み、ダイノズルから共押し出した後トリミングし、2 層の無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。また、表 2 と 3 に示す白色の二酸化チタンを 20 重量% 含有させたポリエステル樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融解温度より 30 °C 前後高い温度で加熱溶融した後、T ダイに送り込み、ダイノズルから押し出した後トリミングし、無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。次いで長尺帯状のぶりき板を 150 m / 分の速度でアンコイラーから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側に、コイラーから 2 層樹脂フィルムを巻き戻しながら、ポリオレフィン樹脂を含むブレンド樹脂層がぶりき板と接するようにして当接し、同時に缶外表面となる他の片側に、コイラーから白色ポリエステルフィルムを巻き戻しながら当接し、次いで 1 対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出したぶりき板を挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表 3 の試料番号 24 および 25 の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

上記の 3 種類の金属板として、下記に示す表面処理を施した金属板を用いた。

1) 電解クロム酸処理鋼板 (表中 TFS で表示)

板厚 : 0.18 mm

金属クロム量 : 160 mg / m²

クロム水和酸化物量 : (クロムとして) 19 mg / m²

加熱温度 : ポリエステル樹脂の融点より約 30 °C 高い温度

2) ぶりき (表中 ET で表示)

板厚 : 0.18 mm

錫めつき量 : 0.2 g / m²

クロム水和酸化物量 : (クロムとして) 9 mg / m²

加熱温度：200°C

3) アルミニウム合金板 (J I S 5052 H 39) (表中ALで表示)

板厚：0.26 mm

皮膜量：(リンとして) 11 mg/m²

(クロムとして) 7 mg/m²

加熱温度：ポリエステル樹脂の融点より約30°C高い温度

なお、上記の各種ポリオレフィン樹脂として、いずれもメタロセン触媒によるポリオレフィン樹脂を用いた。

表1 樹脂の組成

樹脂番号	樹脂組成
PES1	ポリエチレンテレフタレート(IV値:0.75)
PES2	ポリエチレンテレフタレート(IV値:0.82)
PES3	ポリエチレンテレフタレート(IV値:1.1)
PES4	エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート共重合体(エチレンイソフタレート:5モル%) (IV値:0.9)
PES5	エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート共重合体(エチレンイソフタレート:10モル%) (IV値:0.9)
PES6	エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート共重合体(エチレンイソフタレート:15モル%) (IV値:1.5)
PES7	エチレンテレフタレート-エチレンアジペート共重合体(エチレンアジペート:10モル%) (IV値:0.6)
PES8	エチレンテレフタレート-エチレンナフタレート共重合体(エチレンナフタレート:10モル%) (IV値:0.9)
PES9	ポリブレンテレフタレート(IV値:0.5)
POL1	ポリエチレン
POL2	ポリブロピレン
POL3	ポリブテン-1
POL4	ポリオクテン-1
POL5	エチレン-ブロピレン共重合体
POL6	エチレン-ブテン-1共重合体
POL7	エチレン-ヘキセン共重合体
POL8	無水マレイン酸共重合ポリエチレン
POL9	アクリル酸共重合ポリブロピレン
POL10	アクリル酸メチル共重合ポリエチレン
POL11	メタアクリル酸ジグリシル共重合ポリエチレン
PEL1	エチレン-ブロピレン共重合エラストマー(MFR:0.4g/10分)
PEL2	エチレン-ブロピレン共重合エラストマー(MFR:1g/10分)
PEL3	エチレン-ブロピレン共重合エラストマー(MFR:5g/10分)
PEL4	エチレン-ブロピレン共重合エラストマー(MFR:10g/10分)
PEL5	エチレン-ブロピレン共重合エラストマー(MFR:30g/10分)
PEL6	エチレン-ブロピレン共重合エラストマー(MFR:35g/10分)

表 2 熱可塑性樹脂被覆金属板

試料番号	内面側樹脂層				外面側樹脂層 (TiO ₂ : 重量%)				金属板 区分
	種類	アラット比 (%)	厚み (μm)	POL粒径 (μm)	溶融粘度比 V _{POL} /V _{PES}	種類	厚み (μm)	種類 (TiO ₂ : 重量%)	
1 PES1/POL8/PEL4	80/1/19	25	7 × 1.5	0.60	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
2 PES1/POL8/PEL4	80/5/15	25	5 × 1.0	0.63	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
3 PES2/POL9/PEL3	80/5/15	25	3 × 0.5	0.86	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
4 PES2/POL9/PEL2	85/5/10	28	8 × 1.0	1.10	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
5 PES3/POL9/PEL1	80/10/10	30	6 × 0.8	0.71	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
6 PES3/POL9/PEL1	75/10/15	20	14 × 3.1	1.25	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
7 PES4/POL10/POL1	80/7/13	35	10 × 2.0	0.80	—	—	—	PES3	15 TFS 比較例
8 PES3/POL11/POL2	80/15/5	25	4 × 0.8	0.61	—	—	—	PES3	15 AL 本発明
9 PES6/POL8/POL3	80/5/15	20	6 × 0.9	0.19	—	—	—	PES3	15 AL 本発明
10 PES7/POL8/POL1	80/10/10	25	5 × 0.6	0.88	—	—	—	PES3	15 AL 本発明
11 PES9/POL9/PEL3	90/5/5	35	3 × 0.3	0.67	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
12 PES9/POL10/PEL5	80/10/10	25	8 × 1.6	1.13	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
13 PES2/POL9/POL4	80/10/10	25	5 × 0.8	0.72	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
14 PES4/POL8/POL5	75/10/15	30	4 × 1.2	0.59	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
15 PES2/POL1	99/1	30	8 × 1.8	0.62	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明
16 PES3/POL1	95/5	20	7 × 1.5	0.23	—	—	—	PES3	15 TFS 本発明

表 3 熱可塑性樹脂被覆金屬板

試料番号	内面側樹脂層				外面側樹脂層 (TiO ₂ : 重量%)				金属板 区分
	種類	フーレント比 (%)	厚み (μm)	POL粒径 (μm)	溶粘度比 V _{POL} /V _{PES}	上層(PES)	種類	厚み (μm)	
17 PES2/POL2	85/15	30	7 × 1.6	0.65	—	—	PES3	15	TFS 本発明
18 PES4/POL3	90/10	20	6 × 1.2	0.58	PES3	15	PES3	15	ET 本発明
19 PES5/POL1	90/10	20	5 × 1.5	0.62	PES3	15	PES3	15	ET 本発明
20 PES2/POL9	85/15	25	4.5 × 0.2	0.30	—	—	PES3	15	ET 本発明
21 PES3/POL8	80/20	25	4 × 0.3	0.32	—	—	PES3	15	AL 本発明
22 PES4/POL8	85/15	28	3.5 × 0.2	0.32	—	—	PES3	15	AL 本発明
23 PES5/PEL3	70/30	28	3 × 0.4	0.28	—	—	PES3	15	AL 本発明
24 PES2/POL7	80/20	15	7 × 0.8	0.35	PES3	20	PES3	15	ET 本発明
25 PES8/POL6	90/10	15	6 × 0.9	0.30	PES3	20	PES3	15	ET 本発明
26 PES2/PEL4	90/10	20	6 × 0.8	0.26	—	—	PES3	15	ET 本発明
27 PES1	—	25	—	—	—	—	PES3	15	TFS 比較例
28 PES2/POL1	99.5/0.5	25	7 × 1.5	0.62	—	—	PES3	16	TFS 比較例
29 PES5/POL2	65/35	25	12 × 3.0	0.57	—	—	PES3	16	TFS 比較例
30 PES4	—	25	—	—	—	—	PES3	16	TFS 比較例
31 PES2/PEL6	80/20	30	5 × 1.2	0.05	—	—	PES3	16	TFS 比較例
32 PES1/PEL1	85/15	28	15 × 3.0	4.20	—	—	PES3	16	TFS 比較例

上記のようににして得られた熱可塑性樹脂被覆金属板を、下記のように薄肉化絞りしごき加工法を用いて有底円筒状の缶に成形加工した。

熱可塑性樹脂被覆金属板を直径：160 mmのブランクに打ち抜いた後、白色ポリエスチル樹脂被覆面が缶の外面となるようにして、缶底径：100 mmの絞り缶とした。次いで再絞り加工により、缶底径：80 mmの再絞り缶とした。さらにこの再絞り缶を複合加工により、ストレッチ加工と同時にしごき加工を行い、缶底径：65 mmの絞りしごき缶とした。この複合加工は、缶の上端部となる再絞り加工部としごき加工部の間隔は20 mm、再絞りダイスの肩アールは板厚の1.5倍、再絞りダイスとポンチのクリアランスは板厚の1.0倍、しごき加工部のクリアランスは元板厚の50%となる条件で実施した。次いで公知の方法で缶上部をトリミングし、ネックイン加工、フランジ加工を施した。

次に、熱可塑性樹脂、および熱可塑性樹脂被覆金属板の評価方法を説明する。

(ポリエスチル樹脂中に分散したポリオレフィン樹脂の大きさ)

熱可塑性樹脂被覆金属板のブレンド樹脂層を走査型電子顕微鏡で観察し、纖維状の樹脂の大きさを測定した。測定値は金属板に被覆開始またはフィルム製膜開始5分後、被覆中またはフィルム製膜中、被覆終了またはフィルム製膜終了5分前の3つの時点で、樹脂被覆金属板の幅方向において、両端から5 cm、および中心部の3箇所で測定した平均値を示す。なお、表2と3では、「樹脂の押し出し方向の長さ」(μm) × 「樹脂の押し出し方向と直角方向の長さ」(μm)で表した。

(缶内面の外観)

薄肉化絞りしごき加工法を用いて成形加工した缶内面側を肉眼観察し、樹脂層中のポリオレフィン樹脂の纖維状のムラの有無および樹脂層の透明性を下記の基準で評価した。

○：纖維状ムラは認められず、十分な透明性を有する。

△：纖維状ムラがわずかに認められる。または樹脂層のかすかな白濁が認め

られる。

×：纖維状ムラが認めらる。または樹脂層の白濁が認められる。

(ポリオレフィンエラストマーのメルトフローレート)

定法により、メルトフローレート (230°C) を測定した。

(樹脂フィルムの厚さ)

熱可塑性樹脂被覆金属板をエポキシ系包埋樹脂に埋め込み、5 μmの厚さにスライスし、断面を顕微鏡観察して測定した。

(固有粘度 (IV値))

ポリエステル樹脂をフェノール／テトラクロロエタンの1：1混合溶液に溶解させた後、30°Cの恒温浴槽中でウベローデ粘度計により比粘度を測定し、固有粘度を求めた。

(溶融粘度)

JIS K 7199に準じて、キャピラリーレオメータにより、溶融粘度を求めた。

(成形性)

薄肉化絞りしごき加工法を用いて成形加工した缶を肉眼観察し、下記の基準で成形性を評価した。

◎：微小クラックやフィルム割れは認められない。

○：実用上問題とならない程度のわずかな微小クラックが認められる。

△：実用上問題となる程度のクラックおよびフィルム割れが認められる。

×：成形加工時に破壊する。

(耐低温衝撃性)

薄肉化絞りしごき加工法を用いて成形加工し、缶上部をトリミングし、ネックイン加工、フランジ加工を施した後、pH 2.6の酸性飲料（商品名アセロラドリンク：株式会社ニチレイ製）を充填し、37°Cで1ヶ月間経時させた後開封し、缶の上端から30mmの幅で円周方向に切り出し試料とした。この試料を氷水

中に5分間浸漬した後取り出し、約5°Cの温度の試料の缶外面側に、円周方向で15mm間隔で先端に直径が1/2インチの鋼球を付設した鋼棒（重さ：1kg）を40mmの高さから落下させ、発生した缶内面側の凸部に3%食塩水を含浸させたスポンジを当接し、試料に6.3Vの直流電流を印加し、流れる電流値を測定し、測定された電流値の大小から、下記の基準で耐低温衝撃性を評価した。

◎：0.05mA未満

○：0.05mA以上でかつ0.1mA未満

△：0.1mA以上でかつ0.3mA未満

×：0.3mA以上

（耐食性）

薄肉化絞りしごき加工法を用いて成形加工し、缶上部をトリミングし、ネックイン加工、フランジ加工を施した後、pH2.6の酸性飲料（商品名アセロラドリンク：株式会社ニチレイ製）を充填した後、耐低温衝撃性の評価において実施したのと同様にして缶外部から缶側壁部に低温で衝撃を与えて凹部を形成させ、次いで37°Cで1ヶ月間経時させた後開封し、溶出した金属濃度を原子吸光法を用いて測定し、その多少から、下記の基準で耐食性を評価した。

◎：0.3ppm未満

○：0.3ppm以上でかつ0.5ppm未満

△：0.5ppm以上でかつ1.0ppm未満

×：1.0ppm以上

これらの評価結果を表4および5に示す。

表4及び表5に示すように、本発明の熱可塑性樹脂被覆金属板は、いずれも成形加工性に優れ、かつ良好な耐低温衝撃性と耐食性を示すことがわかる。

表4 特性評価結果

試料番号	特性評価結果				区分
	成形性	耐低温衝撃性	耐食性	樹脂ムラ	
1	◎	◎	◎	○	本発明
2	◎	◎	◎	○	本発明
3	◎	◎	◎	○	本発明
4	◎	○	○	○	本発明
5	◎	○	◎	○	本発明
6	◎	×	○	×	比較例
7	◎	◎	◎	○	本発明
8	◎	○	○	○	本発明
9	◎	◎	○	○	本発明
10	◎	◎	○	○	本発明
11	◎	◎	○	○	本発明
12	◎	○	○	○	本発明
13	◎	◎	○	○	本発明
14	◎	◎	○	○	本発明
15	◎	○	○	○	本発明
16	◎	◎	○	○	本発明

表5 特性評価結果

試料番号	特性評価結果				区分
	成形性	耐低温衝撃性	耐食性	樹脂ムラ	
17	◎	◎	○	○	本発明
18	◎	◎	◎	○	本発明
19	◎	◎	◎	○	本発明
20	◎	◎	○	○	本発明
21	◎	◎	◎	○	本発明
22	◎	◎	○	○	本発明
23	○	○	○	○	本発明
24	◎	◎	○	○	本発明
25	◎	◎	○	○	本発明
26	◎	◎	○	○	本発明
27	◎	×	△	○	比較例
28	◎	×	△	○	比較例
29	○	△	○	△	比較例
30	◎	×	△	○	比較例
31	◎	×	△	○	比較例
32	○	×	△	△	比較例

実験例 2 :

(試料番号 33～38、43～53)

長尺帶状の電解クロム酸処理鋼板 (TFS) を 150 m/分の速度でアンコイラーフから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側 (内面側) に、表 6 に示すポリエスチル樹脂 (PES) とポリオレフィン樹脂 (POL) および/またはポリオレフィンエラストマー (PEL) 、もしくはポリエスチル樹脂のみのペレットを、押出機を用いてポリエスチル樹脂の融点より 30 °C 前後高い温度で混練時間を種々変えて加熱溶融してブレンド樹脂とした後、T ダイに送り込み、ダイノズルから TFS の片面上に押し出した。同時に加熱した TFS の缶外表面となる片側 (外表面側) に、表 7、8 に示す白色の二酸化チタンを 20 重量% 含有させたポリエスチル樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエスチル樹脂の融解温度より 30 °C 前後高い温度で加熱溶融した後、T ダイに送り込み、ダイノズルから TFS 上の他の片面上に押し出した。次いで 1 対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出した TFS を挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表 7 と表 8 の試料番号 33～38、43～53 の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

(試料番号 39～42)

長尺帶状のぶりき板 (ET) を 150 m/分の速度でアンコイラーフから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側に、表 6 に示すポリエスチル樹脂とポリオレフィン樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエスチル樹脂の融点より 30 °C 前後高い温度で混練時間を種々変えて加熱溶融してブレンド樹脂とし、別の押出機を用いて表 6 に示すポリエスチル樹脂を、ポリエスチル樹脂の融点より 30 °C 前後高い温度で加熱溶融した後、2 つのダイノズルを有する T ダイに送り込み、ダイノズルからぶりき板の片面上にポリオレフィン樹脂を含むブレンド樹脂層がぶりき板と接するようにして共押し出した。同時に加熱したぶりき板の缶外表面となる片側に、表 7 に示す白色の二酸化チタンを 20 重量% 含有させたポリエスチル樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエスチル樹脂の融点より 30 °C 前後高い

温度で加熱溶融した後、Tダイに送り込み、ダイノズルからぶりき板上の他の片面に押し出した。次いで1対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出したぶりき板を挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表7の試料番号39～42の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

(試料番号54～58)

表6に示すポリエステル樹脂とポリオレフィン樹脂またはポリオレフィンエラストマーのペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で混練時間を種々変えて加熱溶融してブレンド樹脂とした後、Tダイに送り込み、ダイノズルから押し出した後トリミングし、無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。また表8に示す白色の二酸化チタンを20重量%含有させたポリエステル樹脂のペレットを押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で加熱溶融した後、Tダイに送り込み、ダイノズルから押し出した後トリミングし、無配向フィルムとしてアンコイラーに巻き取った。次いで長尺帯状のアルミニウム合金板(AL)を150m/分の速度でアンコイラーから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側に、コイラーからブレンド樹脂フィルムを巻き戻しながら当接し、同時に缶外表面となる他の片側に、コイラーから白色ポリエステルフィルムを巻き戻しながら当接し、次いで1対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出したアルミニウム合金板を挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表8の試料番号54～58の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

(試料番号59～61)

表9に示すポリエステル樹脂とポリオレフィン樹脂及び/またはポリオレフィンエラストマーのペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で混練時間を種々変えて加熱溶融してブレンド樹脂とし、表6のポリエステル樹脂(PES4)のペレットを、それぞれ別の押出機を用いて、それぞれのポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で加熱溶融した後、2つノズルを有するダイスに送り込み、上層がPES4、下層がブレンド樹脂とな

るようにしてダイノズルから共押し出した後トリミングし、2層の無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。また、表9に示す白色の二酸化チタンを20重量%含有させたポリエステル樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で加熱溶融した後、Tダイに送り込み、ダイノズルから押し出した後トリミングし、無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。次いで長尺帶状のTFSを150m/分の速度でアンコイラーから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側に、コイラーから2層樹脂フィルムを巻き戻しながら当接し、同時に缶外面となる他の片側に、コイラーから白色ポリエステルフィルムを巻き戻しながら当接し、次いで1対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出したTFSを挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表9の試料番号5 9～6 1の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

(試料番号6 2～6 4)

表10に示すポリエステル樹脂とポリオレフィン樹脂及び／またはポリオレフィンエラストマーのペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で混練時間を種々変えて加熱溶融してブレンド樹脂とし、表6のポリエステル樹脂PES4及びPES6のペレットを、それぞれ別の押出機を用いて、それぞれのポリエステル樹脂の融点より30°C前後高い温度で加熱溶融した後、3つのノズルを有するダイスに送り込み、上層がPES4、中間層がブレンド樹脂、下層がPES6となるようにしてダイノズルから共押し出した後トリミングし、3層の無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。また、表9に示す白色の二酸化チタンを20重量%含有させたポリエステル樹脂のペレットを、押出機を用いてポリエステル樹脂の融解温度より30°C前後高い温度で加熱溶融した後、Tダイに送り込み、ダイノズルから押し出した後トリミングし、無配向フィルムとしてコイラーに巻き取った。次いで長尺帶状のTFSを150m/分の速度でアンコイラーから巻き戻して加熱し、その缶内面となる片側に、コイラーから3層樹脂フィルムを巻き戻しながら当接し、同時に缶外面となる他の片

側に、コイラーから白色ポリエスチルフィルムを巻き戻しながら当接し、次いで1対の圧着ロールを用いて、両面に樹脂層を押し出したTFSを挟み付けた後、直ちに水中に急冷し、表10の試料番号62～64の熱可塑性樹脂被覆金属板を作成した。

なお、表7～10において、外面側樹脂層は、白色顔料としてTiO₂を20重量%含有している。

表6 樹脂の組成

樹脂番号	樹脂組成
PES1	ポリエチレンテレフタレート (IV値:0.75)
PES2	ポリエチレンテレフタレート (IV値:0.82)
PES3	ポリエチレンテレフタレート (IV値:1.1)
PES4	エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合体 (エチレンイソフタレート:5モル%) (IV値:0.9)
PES5	エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合体 (エチレンイソフタレート:10モル%) (IV値:0.9)
PES6	エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合体 (エチレンイソフタレート:15モル%) (IV値:1.5)
PES7	エチレンテレフタレート/エチレンアジペート共重合体 (エチレンアジペート:10モル%) (IV値:0.5)
PES8	エチレンテレフタレート/エチレンナフタレート共重合体 (エチレンナフタレート:10モル%) (IV値:0.9)
PES9	ポリブチレンテレフタレート (IV値:1.35)
POL1	ポリエチレン
POL2	ポリブロピレン
POL3	ポリブテンー1
POL4	ポリオクテンー1
POL5	エチレン/ブロピレン共重合体
POL6	エチレン/ブテンー1共重合体
POL7	エチレン/ヘキセン共重合体
PEL1	エチレン/ブロピレン共重合体エラストマー (MFR:0.45g/10分)
PEL2	エチレン/ブロピレン共重合体エラストマー (MFR:0.8g/10分)
PEL3	エチレン/ブロピレン共重合体エラストマー (MFR:6g/10分)
PEL4	エチレン/ブロピレン共重合体エラストマー (MFR:12g/10分)
PEL5	エチレン/ブロピレン共重合体エラストマー (MFR:25g/10分)
PEL6	エチレン/ブロピレン共重合体エラストマー (MFR:30g/10分)

表 7 熱可塑性樹脂被覆金属板

試料番号	内面側樹脂層			外面側樹脂層		金属板	区分
	種類	プレンド比 (重量%)	厚み (μ m)	種類	厚み (μ m)		
33	PES4/PES9/POL5	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明
34	PES5/PES9/POL5	50/47/3	25	PES4	15	TFS	比較例
35	PES5/PES9/POL5	50/45/5	25	PES4	15	TFS	本発明
36	PES5/PES9/POL5	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明
37	PES5/PES9/POL5	25/50/30	25	PES4	15	TFS	本発明
38	PES5/PES9/POL5	20/45/35	25	PES4	15	TFS	比較例
39	PES6/PES9/POL5	30/50/20	25	PES4	15	ET	本発明
40	PES6/PES9/POL1/POL5	30/50/10/10	25	PES4	15	ET	本発明
41	PES6/PES9/PEL3	30/50/20	25	PES4	15	ET	本発明
42	PES6/PES9/POL5/PEL3	30/50/10/10	25	PES4	15	ET	本発明
43	PES4/POL5	80/20	25	PES4	15	TFS	本発明
44	PES5/PES9/POL2	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明
45	PES5/PES9/POL3	50/30/20	25	PES4	15	TFS	本発明
46	PES5/PES9/POL4	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明

表 8 熱可塑性樹脂被覆金属板

試料番号	内面側樹脂層			外面側樹脂層		金属板	区分
	種類	プレンド比 (重量%)	厚み (μ m)	種類	厚み (μ m)		
47	PES5/PES9/POL6	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明
48	PES5/PES9/POL7	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明
49	PES5/PES9/PEL1	30/50/20	25	PES4	15	TFS	比較例
50	PES5/PES9/PEL2	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明
51	PES5/PES9/PEL4	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明
52	PES5/PES9/PEL5	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明
53	PES5/PES9/PEL6	30/50/20	25	PES4	15	TFS	比較例
54	PES1/PES9/PEL5	30/50/20	25	PES4	15	AL	本発明
55	PES2/PES9/POL1/PEL4	30/50/10/10	25	PES4	15	AL	本発明
56	PES3/PES9/POL5/PEL4	30/50/5/15	25	PES4	15	AL	本発明
57	PES7/PES9/POL5/PEL5	30/50/10/10	25	PES4	15	AL	本発明
58	PES8/PES9/POL6/PEL3	30/50/10/10	25	PES4	15	AL	本発明

表 9 熱可塑性樹脂被覆金属板

試料番号	内面側樹脂層						外樹脂層	金属板	区分		
	上層		下層								
	種類	厚み (μ m)	種類	プリント比 (重量%)	厚み (μ m)	種類	厚み (μ m)				
59	PES	5	PES6/PES9/POL5	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明		
60	PES	5	PES6/PES9/POL1/PEL3	30/50/10/10	25	PES4	15	TFS	本発明		
61	PES	5	PES6/PES9/PEL2	30/50/20	25	PES4	15	TFS	本発明		

表 10 熱可塑性樹脂被覆金属板

試料番号	内面側樹脂層						外樹脂層	金属板	区分		
	上層		中間層			下層					
	種類	厚み (μ m)	種類	プリント比 (重量%)	厚み (μ m)	種類	厚み (μ m)	種類	厚み (μ m)		
62	PES4	5	PES6/PES9/PEL4	30/50/20	20	PES6	5	PES4	15	TFS	本発明
63	PES4	5	PES6/PES9/POL1/PEL2	30/50/10/10	20	PES6	5	PES4	15	TFS	本発明
64	PES4	5	PES6/PES9/PEL3	30/50/20	20	PES6	5	PES4	15	TFS	本発明

表 1 1 特性評価結果

試料番号	特性評価結果			区分
	成形性	耐低温衝撃性	耐食性	
33	◎	◎	◎	本発明
34	○	×	△	比較例
35	◎	◎	◎	本発明
36	◎	◎	◎	本発明
37	◎	◎	◎	本発明
38	◎	×	△	比較例
39	◎	◎	◎	本発明
40	◎	◎	◎	本発明
41	◎	◎	◎	本発明
42	◎	◎	◎	本発明
43	◎	○	○	本発明
44	◎	◎	◎	本発明
45	◎	◎	◎	本発明
46	◎	◎	◎	本発明
47	◎	◎	◎	本発明
48	◎	◎	◎	本発明

表 1 2 特性評価結果

試料番号	特性評価結果			区分
	成形性	耐低温衝撃性	耐食性	
49	△	×	○	比較例
50	◎	◎	◎	本発明
51	◎	◎	◎	本発明
52	◎	○	○	本発明
53	◎	×	△	比較例
54	◎	◎	◎	本発明
55	◎	◎	◎	本発明
56	◎	◎	◎	本発明
57	◎	◎	◎	本発明
58	◎	◎	◎	本発明
59	◎	◎	◎	本発明
60	◎	◎	◎	本発明
61	◎	◎	◎	本発明
62	◎	◎	◎	本発明
63	◎	◎	◎	本発明
64	◎	◎	◎	本発明

また、上記の3種類の金属板は、実験例1で用いたものと同じであり、また、ポリオレフィン樹脂としては、いずれもメタロセン触媒により合成されたものを用いた。

以上で得られた熱可塑性樹脂被覆金属板を用いて、実験例1と同様に、有底円筒状の缶を成形加工し、実験例1と同様に、熱可塑性樹脂被覆、及び熱可塑性樹脂被覆金属板の評価を行い、その結果を表11及び表12に示した。

表11及び表12に示すように、本発明の熱可塑性樹脂被覆金属板は、いずれも成形加工性に優れ、かつ良好な耐低温衝撃性と耐食性を示すことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明は、ポリエステル樹脂と、ポリオレフィン樹脂及びポリオレフィンエラストマーからなる群より選択された少なくとも1種のポリオレフィン成分とをブレンドしてなる熱可塑性樹脂組成物の被覆層を、金属板の少なくとも一方の表面に形成させた熱可塑性樹脂被覆金属板、およびそれを成形加工してなる缶であり、このような熱可塑性樹脂被覆金属板は加工性に優れており、薄肉化絞り加工や薄肉化絞りしごき加工のような厳しい成形加工を施しても樹脂層に割れ剥離を生じず、優れた加工性を示す。また低温で衝撃を加えても樹脂層にクラックが発生しないこと、優れた耐低温衝撃性を示し、さらに、成形した缶に酸性内容物を充填し長期間経時しても金属溶出が少なく、優れた耐食性を示す。

請 求 の 範 囲

1. 1種または2種以上のポリエスチル樹脂と、ポリオレフィン樹脂及びポリオレフィンエラストマーからなる群より選択された少なくとも1種からなるポリオレフィン成分とをブレンドしてなる熱可塑性樹脂組成物を、金属板の少なくとも片面に、実質上未配向の状態で被覆してなることを特徴とする熱可塑性樹脂被覆金属板。
2. 前記ポリオレフィン成分として、ポリオレフィン樹脂が使用されている請求項1の熱可塑性樹脂被覆金属板。
3. 前記ポリオレフィン成分として、ポリオレフィンエラストマーが使用されている請求項1の熱可塑性樹脂被覆金属板。
4. 前記ポリオレフィン成分として、ポリオレフィン樹脂とポリオレフィンエラストマーが使用されている請求項1の熱可塑性樹脂被覆金属板。
5. 前記熱可塑性樹脂組成物において、前記ポリオレフィン成分を加熱溶融した際の溶融粘度（V P O L）と、ポリエスチル樹脂を加熱溶融した際の溶融粘度（V P E S）との比：V P O L／V P E Sが1.2以下である請求項1乃至4の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。
6. 前記熱可塑性樹脂組成物の被覆層上に、ポリエスチル樹脂を実質上未配向の状態で被覆したポリエスチル樹脂層が形成されている請求項1乃至5の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。
7. 前記金属板表面に、ポリエスチル樹脂を実質上未配向の状態で被覆したポリエスチル樹脂層が形成されており、このポリエスチル樹脂層上に前期熱可塑性樹脂組成物の被覆層が形成されている請求項1乃至6の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。
8. 前記ポリオレフィン樹脂が、炭素数が2～8個の1-アルケン重合樹脂の1種または2種以上からなる樹脂である請求項1、2及び4乃至7の何れかに記

載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

9. 前記 1-アルケン重合樹脂がポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体のいずれかである請求項 8 に記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

10. ポリオレフィン樹脂がメタロセン触媒により重合されたポリオレフィン樹脂である請求項 8 または 9 に記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

11. ポリオレフィン樹脂の少なくとも一部が、無水マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸ジグルシジルのいずれかで変性した変性ポリオレフィン樹脂である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

12. ポリオレフィンエラストマーが、メルトフローレート (MFR、230 °C) 0.4～3.0 (g/10 分) のインプラントで作成したエチレン-プロピレン共重合エラストマーである請求項 1、3 及び 4 の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

13. 前記熱可塑性樹脂組成物におけるポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレート、エチレンイソフタレート、エチレンナフタレート、エチレンアジペート、ブチレンテレフタレート、ブチレンイソフタレート、ブチレンナフタレート、ブチレンアジペートの少なくとも 1 種以上のエステル反復単位からなるポリエステル樹脂であり、その固有粘度が 0.5～1.5 である、請求項 1～12 の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

14. 前記熱可塑性樹脂組成物におけるポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合体またはポリブチレンテレフタレートである請求項 13 に記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

15. 前記熱可塑性樹脂組成物の被覆層の上層或いは下層のポリエステル樹脂層におけるポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレート/エチレンイソフタレート共重合体である請求項 6 または 7 に記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

16. 前記熱可塑性樹脂組成物は、ポリオレフィン成分を 1 乃至 30 重量% 含

有している請求項 1～15 の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

17. 前記熱可塑性樹脂組成物は、ポリエスチル樹脂を 70 乃至 95 重量% 含有している請求項 1～16 の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

18. 前記熱可塑性樹脂組成物を加熱溶融し、T ダイから金属板上に直接押し出して被覆してなる請求項 1 乃至 17 の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

19. 前記熱可塑性樹脂組成物を加熱溶融し、T ダイからキャスティングロール上に押し出し、冷却固化して、フィルムとした後、該フィルムを金属板上に熱圧着してなる請求項 1 乃至 17 の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

20. 前記熱可塑性樹脂組成物からなる被覆層中のポリオレフィン成分が、押し出し方向に 1～10 μ m、押し出し方向と直角方向に 0.1～2 μ m の大きさで分散して存在している請求項 18 または 19 に記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

21. 金属板が電解クロム酸処理鋼板、錫めっき鋼板、アルミニウム合金板のいずれかである請求項 1～20 の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板。

22. 請求項 1～21 の何れかに記載の熱可塑性樹脂被覆金属板を用いてなる缶。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B15/08, C08J5/18, C08L67/02, B65D8/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B15/08, C08J5/18, C08L67/02-67/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-66988 A (Toray Industries, Inc.), 12 March, 1996 (12.03.96), (Family: none)	1-9, 12-22
X	JP 8-1864 A (Nippon Steel Corp.), 09 January, 1996 (09.01.96), (Family: none)	1, 2, 4-6, 8, 9, 11, 13, 14, 16-21
X	JP 9-123352 A (Kanebo, Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), (Family: none)	1, 2, 4-11, 13-22
X	JP 2-263860 A (Mitsui Du Pont Chemical Kabushiki Kaisha), 26 October, 1990 (26.10.90), (Family: none)	1, 2, 4-9, 11, 13-22

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2002 (07.06.02)

Date of mailing of the international search report
25 June, 2002 (25.06.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02589

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-70935 A (Toray Industries, Inc.), 18 March, 1997 (18.03.97), (Family: none)	1, 2, 4-9, 11, 13-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B32B15/08 C08J5/18 C08L67/02 B65D8/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B32B15/08 C08J5/18 C08L67/02-67/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-66988 A (東レ株式会社) 1996. 03. 12 (ファミリーなし)	1-9, 12-22
X	JP 8-1864 A (新日本製鐵株式会社) 1996. 01. 09 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 8, 9, 11, 13, 14, 16-21
X	JP 9-123352 A (鐘紡株式会社) 1997. 05. 13 (ファミリーなし)	1, 2, 4-11, 13-22

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.02

国際調査報告の発送日

25.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小石 真弓

4 S 9727

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	J P 2-263860 A (三井・デュポンケミカル株式会社) 199 0. 10. 26 (ファミリーなし)	1, 2, 4-9, 11, 13-22
X	J P 9-70935 A (東レ株式会社) 1997. 03. 18 (ファミ リーなし)	1, 2, 4-9, 11, 13-22